



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE CÁTIONS RADICAIS FORMADOS NAS CAVIDADES DE ZEÓLITAS

**PATRICIA MARA LANSER
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**DRA. LUCIA KIYOMI NODA
ORIENTADORA**

Florianópolis, julho de 2006

Aluna: Patricia Mara Lanser

ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE CÁTIOS RADICAIS FORMADOS NAS CAVIDADES DE ZEÓLITAS

Monografia apresentada como requisito para obtenção do grau de Bacharelado em Química, no curso de Química do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

Profa.Dra. Iolanda da Cruz Vieira
Coordenadora de Estágio

Dra. Lucia Kiyomi Noda
Orientadora

Prof.Dr. José Roberto Bertolino
Banca Examinadora

Doutorando MSc. Fabio da Silva Miranda
Banca Examinadora

Florianópolis, julho de 2006

AGRADECIMENTOS

À Deus;

A minha família – Adelino (pai), Anastácia (mãe), Jussara (irmã), Denilson (cunhado), Jane (irmã), Thiago (sobrinho) e Vinicius (sobrinho) – por essa oportunidade e pelo fundamental incentivo aos estudos e apoio durante todos os momentos;

Minha irmã Jussara que sempre estava presente na hora certa, na hora em que eu mais precisava;

Meu cunhado Denilson que me fez rir muito falando abobrinhas;

Em especial a minha mãe e a meu pai, que são as pessoas que eu mais amo, pelo apoio, carinho e pelas palavras de compreensão durante todos esses anos ;

Aos colegas feitos durante o curso de Química;

Em especial a minha grande amiga Josêani que me fez descobrir o valor da verdadeira amizade, pois ela é aquela para quem eu conto absolutamente tudo, e sinto que fui entendida, e saio aliviada.

Ao professor Dr. Norberto Sanches Gonçalves e a Dra. Lucia Kiyomi Noda pela orientação, pelas horas de trabalho junto, discussão e ajuda para a conclusão deste; Que com o desenvolver deste trabalho deixaram de ser orientadores e se tornaram amigos;

Ao Departamento de Química, Laboratórios de Química e Bibliotecas da UFSC pelos serviços prestados;

Enfim, a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a passagem de mais essa etapa na minha vida, o meu MUITO OBRIGADA.

ÍNDICE GERAL

I. Introdução	7
I.1 Zeólitas.....	7
I.2 Cátions radicais.....	9
I.2.a. Fenotiazina.....	10
I.2.b. Trans-estilbeno.....	11
I.2.c. 2,2' – Bitiofeno.....	12
I.3. Técnicas espectroscópicas de caracterização.....	13
I.3.a. Espectroscopia Raman.....	13
I.3.b. Espectroscopia eletrônica de reflectância difusa.....	15
II. Objetivos	17
III. Materiais e métodos.....	18
III.1 Ativação da Zeólita	18
III.2. Método de preparação em solução sob atmosfera inerte (amostra padrão).....	18
III.3. Trans-estilbeno.....	20
III.3.a. Variação da concentração.....	20
III.3.b. Tempo de reação.....	21
III.3.c. Preparação em grande escala/Extração do material.....	21
III.4. Fenotiazina.....	22
III.5. 2,2' – bitiofeno.....	22
III.6. Obtenção dos espectros.....	23
III.7. Cálculos ab-initio.....	23
IV. Resultados e Discussões.....	24
IV.1. Variação da concentração do trans-estilbeno.....	25
IV.2 HZSM-5/ Trans-estilbeno (Extração).....	26
IV 3. Variação do tempo de reação.....	29
IV.4. Espectroscopia Raman.....	30
IV.5 Trans-estilbeno/ Mordenita.....	33
IV.6.Fenotiazina.....	35

IV.7. 2,2'-bitiofeno adsorvido nas zeólitas HZSM-5, mordenita e HY.....38

IV.8. Cálculos teóricos da estrutura e das frequências vibracionais do cátion radical dímero π do trans-estilbeno..... 42

5. Conclusões.....47

6. Referências bibliográficas48

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura da mordenita.....8

Figura 2: Estrutura da ZSM-5.....8

Figura 3: Formação de cátion radical dímero com interações de transferência de carga (dímero- π) e 1,4 cátion radical (dímero- σ).....11

Figura 4: Estruturas: (a) fenotiazina, (b) 2,2 bitiofeno e (c) trans-estilbeno.....12

Figura 5: Esquema didático para absorção no infravermelho e efeito Raman.....13

Figura 6: Ao alto: esquema geral do aparato utilizado para reação em atmosfera inerte. Em baixo: detalhe do balão contendo a mistura reacional; podendo-se observar a cor amarela característica do sistema HZSM-5/trans-estilbeno.....19

Figura 7: Espectros de reflectância difusa das amostras: (a) amostra 01, (b) amostra 02, (c) amostra 03 e (d) amostra 04.....24

Figura 8: Espectros eletrônicos da amostra 12: (a) após extração com Soxhlet (solução em diclorometano), (b) amostra extraída da zeólita com HF (solução em iso-octano).....27

Figura 9: Espectros eletrônicos da amostra 13: a) após extração com Soxhlet (solução em diclorometano), (b) amostra extraída da zeólita com HF (solução em iso-octano).....27

Figura 10: Amostra 12 : (a) zeólita após 3 horas de extração em Soxhlet; (b) inicial.....28

Figura 11: Amostra 13: (a) zeólita após 3 h de extração em Soxhlet; (b) inicial.....29

Figura 12: (a) amostra 03 (60min); (b) amostra 11 (45 min); (c) amostra 10 (30min) e (d) amostra 09 (15 min).....30

Figura 13: Espectros Raman ressonante da amostra 03, nas radiações indicadas.....31

Figura 14: Espectros Raman ressonante da amostra 04, nas radiações indicadas.....31

Figura 15: Esquema da movimentação dos átomos para os seguintes modos vibracionais do trans-estilbeno cátion-radical: (a) banda em 1280 cm^{-1} e (b) banda em 1560 cm^{-1} . Extraído da referência [24].....32

Figura 16: Espectros de reflectância difusa trans-estilbeno em mordenita (a) amostra 08 (20x), (b) amostra 07 (10x); (c) amostra 06 (5x) e (d) amostra 05 (normal).....34

Figura 17: Espectro de reflectância difusa do cátion radical da fenotiazina (a) amostra 14 (HZSM-5) (b) amostra 15 (mordenita).....35

Figura 18. Espectros RR da fenotiazina adsorvida na HZSM-5 utilizando-se as linhas excitantes: a) $457,9\text{ nm}$; b) $488,0\text{ nm}$; c) $496,5\text{ nm}$; d) $514,5\text{ nm}$36

Figura 19: Esquema das bandas e das transições eletrônicas do politiofeno neutro, cátion radical (polaron) e dicátion (bipolaron).....38

Figura 20: Espectros de reflectância difusa de bitiofeno adsorvido nas zeólitas: a) HY, b) mordenita e c) HZSM-5.....40

Figura 21. Estrutura molecular do dímero π do cátion radical do trans-estilbeno.....42

Figura 22. Mapa de densidade de spin para o dímero π do cátion radical do trans-estilbeno (segundo o método B3LYP/3-21G).....44

Figura 23. Diagrama de contorno do HOMO do dímero π do cátion radical do trans-estilbeno (segundo o método B3LYP/3-21G).....45

Figura 23. Diagrama de contorno do LUMO do dímero π do cátion radical do trans-estilbeno (segundo o método B3LYP/3-21G).....45

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Proporções de trans-estilbeno/zeólita, massas de trans-estilbeno e tipos de zeólitas empregados nas diferentes amostras.....	20
Tabela 2. Tempos de reação para as amostras.....	21
Tabela 3. Massas de trans-estilbeno e zeólita empregados.....	21
Tabela 4. Massas de fenotiazina e zeólita empregados.....	22
Tabela 5. Massas de 2,2'-bitiofeno e zeólita empregados.....	23
Tabela 6. Intensidade relativa das bandas observadas no espectro eletrônico dos sólidos.....	25
Tabela 7: Valores (nm) dos máximos das bandas das espécies derivadas do trans-estilbeno [18,19]	26
Tabela 8 : Principais valores (cm^{-1}) de frequências Raman ressonante das bandas dos cátions radicais e do trans-estilbeno neutro [19].....	30
Tabela 9. Frequências Raman (cm^{-1}) para a fenotiazina adsorvida na zeólita HZSM-5, com atribuição baseada nos dados de Phillips e Pan [12].....	37
Tabela 10. Máximos de absorção para as espécies oligoméricas de tiofeno	39
Tabela 11. Valores dos picos observados nos espectros eletrônicos do 2,2'-bitiofeno adsorvido em diferentes zeólitas com atribuição.....	41
Tabela 12. Comparação entre parâmetros geométricos experimentais e calculados para as espécies do trans-estilbeno.....	42
Tabela 13. Comparação entre alguns valores de números de onda vibracionais (cm^{-1}) das espécies de trans-estilbeno.....	46

Resumo

A formação de cátions radicais a partir da oxidação de trans-estilbeno, fenotiazina e 2,2'-bitiofeno nas cavidades de algumas zeólitas foi investigada por espectroscopia eletrônica e espectroscopia Raman.

As amostras de trans-estilbeno adsorvido na zeólita HZSM-5 levam à formação de misturas de cátions radicais do monômero e do dímero do trans-estilbeno. Foi estudado o efeito da variação do tempo de reação e da variação da concentração de trans-estilbeno sobre as proporções entre os cátion radicais monômero e dímero formados. O material adsorvido na zeólita foi extraído, verificando-se que ele se constitui praticamente no trans-estilbeno neutro; as quantidades dos produtos formados devem ser muito pequenas.

As amostras de fenotiazina adsorvida na zeólita HZSM-5 apresentaram espectros eletrônico e Raman característicos do cátion radical da fenotiazina, com intensificação preferencial dos espectros Raman ressonante do modo de $\delta(\text{CSC})$.

As amostras de 2,2'-bitiofeno adsorvido nas zeólitas HZSM-5 e mordenita levaram à formação de cátions radicais e dicátions de oligômeros com duas, quatro e seis unidades de tiofeno; na mordenita, observou-se a formação do cátion radical do politiofeno. Na zeólita Y, observou-se apenas a presença do dicátion do dodecatiofeno.

Também foram realizados cálculos ab initio pelo método híbrido do funcional da densidade (B3-LYP) para obter informações complementares aos dados espectroscópicos. A densidade de spin mostrou concentração de spins na dupla ligação e nas posições orto e para dos anéis aromáticos. A visualização dos orbitais moleculares mostrou que o HOMO e o LUMO possuem composições diferentes em relação às moléculas de trans-estilbeno.

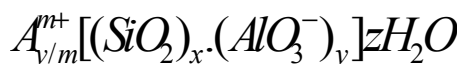
I. Introdução

Este trabalho é uma continuação do trabalho realizado por Renata Rosales [“ESTUDO DA INTERAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS AROMÁTICAS COM SÓLIDOS ÁCIDOS”, Relatório Final PIBIC 2003/2004, Renata Rosales, orientado por Lucia Kiyomi Noda], onde foram estudadas a otimização da reação do trans-estilbeno adsorvido na cavidade da zeólita HZSM-5 e a caracterização das espécies formadas pelas técnicas espectroscópicas: UV-Vis de reflectância difusa, Raman e EPR.

I.1. Zeólitas

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, naturais, conhecidos aproximadamente há 250 anos. Exemplos são faujasita, mordenita e erionita. Atualmente estas e outras zeólitas apresentam grande interesse na área de catálise e na indústria, contudo zeólitas que ocorrem de forma natural são de valor limitado, devido às impurezas e composição química variável [1].

A composição química das zeólitas pode ser representada com a fórmula genérica:



Onde A é um cátion com carga m, (x + y) é o número de tetraedros por unidade cristalográfica e z representa o número de moléculas de água contida nos canais da zeólita [1].

A principal característica das zeólitas é apresentarem um sistema tridimensional de microporos com tetraedros de alumínio e sílica ligados através de átomos de oxigênio [2]; cada tetraedro de AlO_4 introduz uma carga negativa na estrutura. As cargas negativas são balanceadas por um número apropriado de cátions, geralmente mono ou di-valentes, orgânicos ou inorgânicos. Alguns dos cátions mais comuns incluem os metais alcalinos e os íons NH_4^+ .

As aberturas dos poros são formadas por um arranjo cíclico de oxigênios alternados com Si e Al; suas quantidades determinam o diâmetro dos poros possibilitando, então, que moléculas orgânicas menores que o tamanho da abertura se alojem em suas cavidades. Além das dimensões dos poros, a topologia dos espaços internos é muito importante para a incorporação das moléculas hospedeiras, assim, as zeólitas podem ser divididas em materiais tri-, bi- e monodirecionais [2].

A mordenita pode ser considerada uma zeólita monodirecional; seus canais são paralelos e arranjos de forma semelhante a um favo de mel (Figura 1). A ZSM-5 é uma zeólita bidirecional; sua estrutura é formada por dois sistemas de canais ovais, sendo um deles reto ($5,1 \times 5,7 \text{ \AA}$) e o outro sinusoidal ($5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$) que se interceptam a 90° (Figura 2).

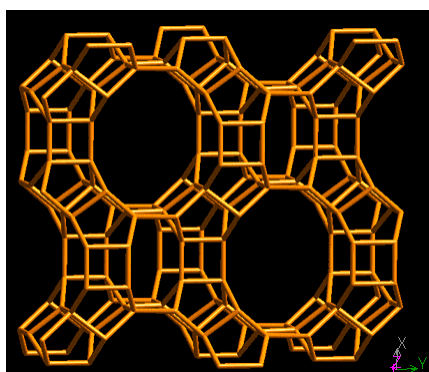


Figura 1. Estrutura da mordenita.

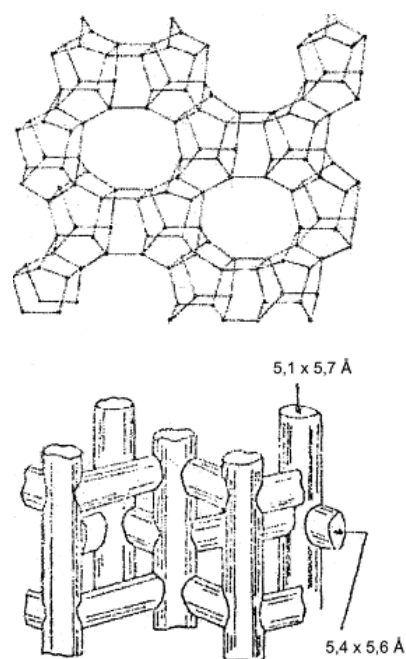


Figura 2. Estrutura da ZSM-5.

A topologia é um fator crucial para a difusão das moléculas no interior das cavidades das zeólitas; isso controla a rapidez com a qual a difusão é alcançada. Zeólitas com estruturas tridirecionais são mais acessíveis e permitem difusão rapidamente, enquanto que nas zeólitas monodirecionais a difusão é seriamente restringida.

A proporção de Si/Al é um fator que influencia significativamente as propriedades das zeólitas; tal proporção pode variar de Si/Al = 1 (faujasita X) a Si/Al = ∞ (sílica). A proporção de alumínio num aluminossilicato determina o número de cátions na estrutura e algumas propriedades tais como estabilidade química e térmica ou a polaridade das superfícies internas.

A polaridade dos espaços internos é governada pelo teor de alumínio; e isso é extremamente relevante com relação à habilidade das zeólitas em gerar e estabilizar cátions radicais orgânicos. Esse parâmetro controla a população e densidade de cátions nos microporos e afeta a densidade eletrônica dos oxigênios. O fato de moléculas orgânicas serem submetidas a um forte campo eletrostático dentro das cavidades das zeólitas tem sido argumentado para explicar a capacidade das zeólitas em estabilizar intermediários orgânicos positivamente carregados assim como complexos de transferência de carga.

A relação higroscopicidade/hidrofobicidade das zeólitas também está relacionada à polaridade dos poros. Zeólitas sem estruturas contendo Al são as mais hidrofóbicas. As zeólitas contêm quantidades variáveis de água nos seus espaços intracristalinos, mesmo fortemente ou fracamente ligadas ao sólido através de ligações de hidrogênio. A quantidade de água adsorvida na zeólita aumenta com a quantidade de Al. Toda a água tem que ser removida antes de as moléculas poderem se alojar no interior das cavidades das zeólitas; qualquer água residual, mesmo em baixas concentrações, afeta significativamente a interação da molécula com a zeólita.

1.2. Cátions radicais

Os cátions radicais são intermediários reativos de muitas reações orgânicas [3], podendo ser formados em solução por fotólise de alta intensidade, radiólise de pulso, tratamento com ácidos [4], transferência de elétrons fotoinduzida [5] e também por processos eletroquímicos [6]. Devido aos sítios receptores de elétrons que as zeólitas possuem, são hospedeiros convenientes para a formação de cátions radicais [7]. Para algumas moléculas adsorvidas em zeólitas, a geração de radicais ocorre por fotólise, irradiação com raio-X, raio- γ ou ultravioleta [3,8]. Em alguns tipos de zeólitas, a

formação de cátions radicais é espontânea (devido à característica oxidante do sólido), sendo que as espécies radicalares ficam estabilizadas nas cavidades das zeólitas, cujas dimensões são apropriadas para aprisionar as moléculas de interesse [9]. Os microporos sólidos e rígidos servem como excelentes matrizes, estabilizando cátions radicais instáveis, devido às combinações do forte campo eletrostático dentro da zeólita com as restrições topológicas que previnem o acesso de reagentes externos. Assim, a formação de cátions radicais e sua possível conversão em espécies secundárias de forma controlada têm atraído muito interesse [10].

I.2.a. Fenotiazina

A fotoquímica da fenotiazina (PTH) (Figura 4) e seus derivados estão sendo extensivamente estudadas devido ao seu interesse farmacológico. Fenotiazinas têm atividade fisiológica e podem ser usadas como tranqüilizantes, em particular a cloropromazina (2-cloro-N-[3-dimetilamino-propil]fenotiazina) é usada no tratamento de distúrbios psíquicos [11]. Uma vez que a fenotiazina tem baixo potencial de oxidação, é sugerido que esta age doando elétron ou através de transferência de carga junto aos sítios receptores da droga. A descoberta de vários complexos de transferência de carga da fenotiazina deram suporte a esta idéia. Uma alternativa para o mecanismo da atividade biológica envolve a formação de cátions radicais estáveis da fenotiazina [12].

Takahashi e colaboradores [11] estudaram os estados excitados tripletes de baixa energia da fenotiazina e o cátion radical da molécula por espectroscopia RR com resolução temporal, com excitação na região de ressonância com a banda de absorção em 516 nm. Foram obtidos também os espectros eletrônicos com resolução temporal dessas espécies. Nesta técnica, o espectro Raman de substâncias transientes é obtido da seguinte forma. Um laser de bombeio ("pump laser") incide sobre a amostra, originando as espécies de interesse. No mesmo ponto de focalização, e com um pequeno atraso temporal, incide o laser de prova ("probe laser"), o qual obtém o espectro Raman da substância produzida fotoquimicamente pelo laser de bombeio.

Henry e Kasha [13] observaram uma banda em 467 nm em ambas soluções de EPA e 3-metil-pentano em 77 K e atribuíram esta banda para $^3\text{PTH}^*$ (fenotiazina no

estado triplete). Iwaoka e colaboradores [14] atribuíram a banda observada em 465 nm na fotólise em solução de etanol para $^3\text{PTH}^*$. Eles também observaram uma banda em torno de 385 nm em solução de etanol aerada e atribuíram esta para o complexo de transferência de carga PTH-O_2 . Shine e Mach [15] observaram bandas em 437 e 515 nm em solução de ácido acético aquoso irradiada com luz ultravioleta e atribuíram ao cátion radical $\text{PTH}^{\cdot+}$. Alkaitis e colaboradores [16] observaram duas bandas em 460 e 520 nm, tendo atribuído a primeira para forma $^3\text{PTH}^*$ e a segunda para $\text{PTH}^{\cdot+}$; eles geraram por processo de ionização monofotônico.

No trabalho de Phillips e Pan [12], o cátion radical é obtido fotoquimicamente e o espectro Raman com resolução temporal foi obtido por radiação de excitação de 516 nm. Neste trabalho foram feitas atribuições das frequências vibracionais da fenotiazina neutra e do cátion radical, utilizando cálculos teóricos por métodos de Hartree-Fock (HF) e DFT/B3LYP. Não foram encontradas referências do estudo da formação de cátions radicais da fenotiazina em zeólitas.

I.2.b. Trans-estilbeno

Ramamurthy e colaboradores [17] foram os primeiros a estudar a formação de cátion radical de trans-estilbeno nos canais da ZSM-5 e caracterizar por espectroscopia de reflectância difusa e EPR. Segundo Kojima [18], dependendo do tamanho da cavidade da zeólita o monômero do cátion radical do trans-estilbeno reage formando o cátion radical dímero com interações de transferência de carga (dímero- π) na HZSM-5 e 1,4 cátion radical (dímero- σ) na mordenita (Vide Figura 03).

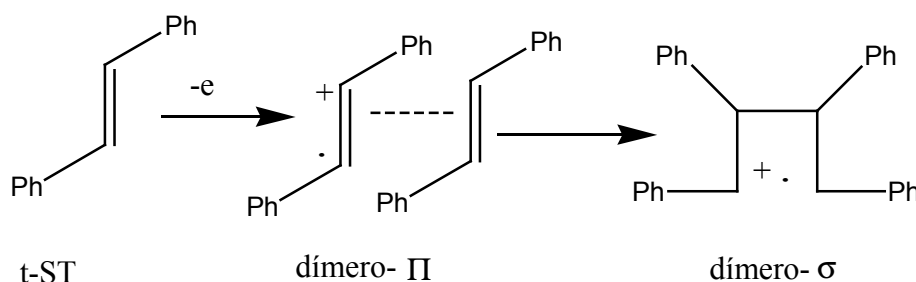


Figura 3: Formação de cátion radical dímero com interações de transferência de carga (dímero- π) e 1,4 cátion radical (dímero- σ).

Kuryama e Oishi [19] reportaram o espectro Raman do cátion radical monômero e do dímero π do trans-estilbeno em matriz de ácido bórico e afirmaram ser possível a distinção destes através da banda Raman em 1564 cm^{-1} atribuída ao cátion radical monômero.

I.2.c. 2,2'-bitiofeno

Propriedades como condutividade elétrica, fotocondutividade e eletroluminescência de polímeros conjugados tem sido extensamente estudadas. Politiofenos e seus derivados são intensamente estudados neste contexto [20]. As zeólitas servem como matrizes para a formação de pequenas cadeias de oligômeros de tiofenos. O potencial de oxidação do oligômeros de tiofeno ($<1,3\text{ eV}$ vs SCE para $n \geq 2$) é baixo o suficiente para ocorrer a oxidação do bitiofeno (Figura 4) no interior da cavidade de zeólitas formando cátions radicais dos oligômeros/polímeros [21].

Ramamurthy e colaboradores [21] caracterizaram por espectroscopia de reflectância difusa e EPR os polarons (cátion radical) e bipolarons (dications) dos oligômeros do tiofeno no interior das zeólitas Na-ZSM-5 e Na- β . Grage e colaboradores [20] estudaram o cátion radical do bitiofeno por espectroscopia Raman com resolução temporal e foram realizadas as atribuições das frequências vibracionais do cátion radical utilizando cálculos teóricos por método UB-LYP/6-31G*.

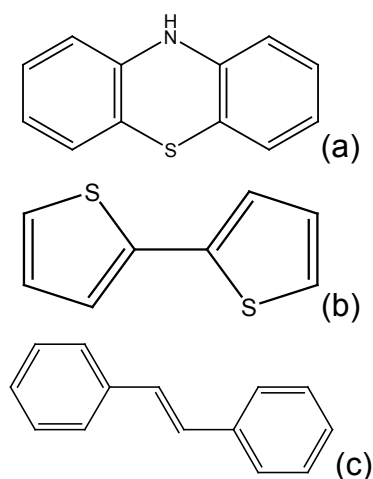


Figura 4. Estruturas: (a) fenotiazina, (b) 2,2 bitiofeno e (c) trans-estilbeno.

I.3. Técnicas espectroscópicas de caracterização

Algumas das técnicas espectroscópicas convencionais utilizadas para a caracterização desses cátions radicais são, entre outras, EPR, espectroscopia eletrônica por Reflectância Difusa, e espectroscopia Raman. Falaremos sobre estas duas últimas, pois foram utilizadas neste trabalho.

I.3.a. Espectroscopia Raman

O efeito Raman é um fenômeno de espalhamento inelástico de luz, no qual um fóton, ao incidir numa molécula é aniquilado e após a perturbação da molécula, nesta colisão, um fóton com frequência diferente é gerado, sendo espalhado em qualquer direção. Este mecanismo é mais complexo do que no infravermelho e envolve a interação do campo elétrico da radiação incidente com o momento dipolar induzido na molécula por este campo.

O esquema (Figura 05) embora não rigoroso, é bastante didático para uma visualização destes processos.

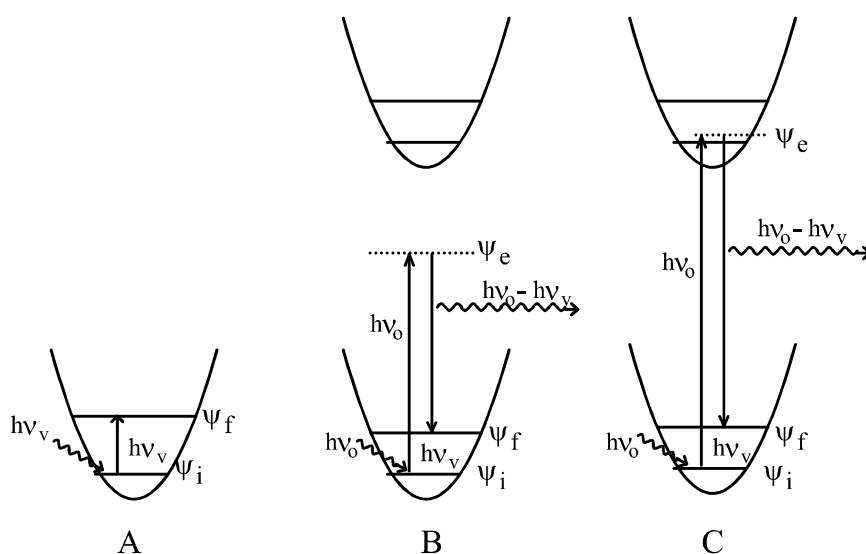


Figura 5. Esquema didático para absorção no infravermelho e efeito Raman.

Em A é mostrada a absorção no infravermelho. Um fóton de energia $h\nu$ interage com a molécula, deixando-a em um estado excitado com energia exatamente igual a $h\nu$, e é aniquilado. Em termos de mecânica quântica a molécula passa do estado ψ_i para o estado ψ_f , ou seja, duas funções de onda são envolvidas no processo.

Em B é mostrado o espalhamento Raman Stokes. Um fóton de radiação monocromática $h\nu_0$ colide com uma molécula no estado vibracional fundamental (caracterizado pela função de onda ψ_i) causando uma perturbação representada pela seta vertical ascendente de energia $h\nu_0$. Em outras palavras, a molécula passa momentaneamente a um estado intermediário ψ_e e rapidamente decai (tempo da ordem de 10^{-12} s) para um estado excitado ψ_f . Portanto, agora são envolvidas três funções de onda, ψ_i , ψ_e e ψ_f . O fóton da radiação espalhada tem energia igual à diferença entre a energia do fóton inicial e a energia do estado final (excitado).

Se o decaimento for novamente para o estado fundamental, em vez de um estado excitado, teremos o espalhamento Rayleigh e não o espalhamento Raman. Neste caso o espalhamento é puramente elástico, com mudança da direção do fóton incidente, mas sem variação de sua frequência.

No esquema B, o estado intermediário se situa longe de um estado eletrônico excitado e acima do poço potencial do estado eletrônico fundamental, o que corresponde a dizer que o estado intermediário não é um auto-estado do sistema.

O esquema C difere do mostrado em B no sentido que o fóton incidente tem energia correspondente à da transição eletrônica e o estado intermediário se torna próximo do auto-estado da molécula. Em termos de balanço de energia a situação é a mesma de B (a energia do fóton espalhado é a diferença entre a do fóton incidente e a energia do estado excitado final), mas no que se refere à intensidade da radiação Raman o efeito é bastante drástico, podendo haver uma intensificação da ordem de 10^5 em relação ao Raman normal (esquema B).

Esta intensificação, conhecida como efeito Raman ressonante, é explicada em termos da polarizabilidade Raman, que é o tensor das derivadas das componentes do tensor α (que dá a relação entre o vetor do momento induzido (**P**) e o campo elétrico (**E**), $\mathbf{P}=\alpha\mathbf{E}$) em relação às coordenadas normais, sendo a intensidade Raman proporcional ao quadrado de **P** e conseqüentemente de α^2 .

Na expressão da polarizabilidade comparecem as expressões dos momentos de transição do estado inicial ψ_i para o estado intermediário ψ_e e do momento de transição deste estado intermediário para o estado final ψ_f , sendo efetuada uma somatória para todos estados intermediários da molécula. Quando o estado intermediário não é um auto-estado a contribuição no momento de transição é pequena, mas quando ele é próximo a um auto-estado seu valor aumenta consideravelmente. Também deve ser considerado o efeito do denominador na expressão da polarizabilidade, o qual contém um termo envolvendo a diferença de energia entre a energia de excitação e o estado ressonante. Na medida em que se aproxima da ressonância, este termo vai diminuindo, o que aumenta o valor da polarizabilidade [22].

O efeito Raman ressonante consiste, portanto, na intensificação do espectro quando a radiação excitante se situa na região de uma banda de absorção eletrônica intensa. Esta intensificação é que torna o efeito Raman ressonante essencial na observação dos espectros de substâncias em concentrações muito baixas, desde que elas possuam banda de absorção intensa na região acessível às radiações de lasers, podendo-se, neste caso, caracterizar seus grupos cromóforos [22].

1.3.b. Espectroscopia eletrônica de reflectância difusa

A espectroscopia de absorção apresenta um grande problema no estudo de superfícies de sólidos opacos, que é o espalhamento muito intenso da radiação, principalmente para regiões de maior energia. O espalhamento é função do tamanho das partículas e da diferença de índice de refração entre as partículas e o meio que as circunda. O espalhamento diminui rapidamente com a redução do tamanho das partículas, sendo mais considerável quando o diâmetro destas for menor que o comprimento de onda da radiação ($\leq 1-5 \mu\text{m}$).

Para se diminuir o espalhamento pode-se tentar fazer pastilhas bem finas, a pressões elevadas, porém, para alguns materiais é difícil conseguir a transparência adequada e também a compactação do material, como é o caso da zeólita. Para se tentar igualar os índices de refração, a amostra pode ser dispersa em um sólido ou suspensa em um líquido, cujos índices de refração sejam próximos.

A técnica bastante conhecida da pastilha de KBr, muito utilizada na espectroscopia no infravermelho (e algumas vezes também no UV-Vis), é baseada neste princípio: um sólido pode ser disperso no KBr e depois, através de aplicação de pressão elevada sob vácuo, o KBr fica compacto e com um aspecto vitrificado (os haletos alcalinos são plásticos em pressões elevadas), bastante conveniente para a obtenção de espectros por transmissão de radiação. No caso da suspensão em óleo mineral (aplicada entre janelas de material transparente à radiação que se vai empregar no exame da amostra), o óleo mineral efetua o papel do KBr. No caso de materiais de altos índices de refração, como as zeólitas, temos o problema de não conseguir bons espectros, devido às diferenças dos índices de refração entre zeólitas e o KBr.

Uma alternativa para se resolver o problema de espalhamento de amostras sólidas é a espectroscopia de reflectância difusa, em que a amostra é pulverizada e geralmente é dispersa em um material inerte na forma de pó. No caso de estudo de moléculas adsorvidas em sólido, a diluição em um material inerte não é necessária, pois o próprio sólido atua como diluente. Esta técnica requer, para a obtenção de bons resultados, tamanho de partícula bem pequeno, escolha de um material de referência que seja um melhor refletor difuso do que a própria amostra e amostra homogeneamente dispersa no material inerte [23]. Deste modo, esta técnica é utilizada na obtenção de espectros de amostras opacas, ou com um alto grau de espalhamento da radiação, utilizando os feixes da radiação refletidos pela amostra sólida. A radiação refletida é então coletada pela esfera integradora (uma esfera oca revestida internamente de um material com boas propriedades de reflexão difusa, p.e., MgO, Ba₂SO₄) para então atingir o detector. Esta técnica pode ser utilizada em superfícies ásperas, tais como, para pós, estudos em catálise, na indústria têxtil, em comprimidos, etc.

II. Objetivos

Investigar interações entre o trans-estilbeno, 2,2'-bitiofeno e a fenotiazina com as zeólitas HZSM-5 e mordenita através de métodos de adsorção em solução sob atmosfera inerte.

Verificar através da espectroscopia Raman Ressonante e Reflectância Difusa quais as espécies intermediárias formadas no interior das cavidades da zeólita resultantes da interação do substrato e a zeólita e caracterizá-las.

Extrair o material obtido após a adsorção do trans-estilbeno na zeólita e caracterizá-lo por espectroscopia Raman e de reflectância difusa.

Realizar cálculos ab initio pelo método híbrido do funcional da densidade B3-LYP, para a espécie dímero π do cátion radical do trans-estilbeno, com o propósito de oferecer suporte à interpretação dos espectros Raman experimentais.

III. Materiais e métodos

III.1. Ativação da zeólita

A ativação consiste no aquecimento de uma massa da zeólita (Mordenita ou $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ ou HY) em mufla a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 a 20 horas, em uma navícula de porcelana. Na zeólita $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ ($\text{Si/Al}=30$, fornecida pela Tricat Zeolite GmbH) neste processo, além da desidratação, ocorre a eliminação de NH_3 , originando a zeólita desejada, HZSM-5.

III.2. Método de preparação em solução sob atmosfera inerte (amostra padrão)

Tipicamente, dissolvia-se uma massa do substrato (trans-estilbeno, 2,2'-bitiofeno ou fenotiazina) em iso-octano num balão de três bocas, onde na boca central adaptou-se um tubo perfurado capaz de borbulhar gás N_2 na solução. Borbulhou-se N_2 e acrescentou-se à solução a zeólita previamente ativada diretamente da mufla (após um breve período para permitir o resfriamento do pó), deixando a solução sob agitação e leve aquecimento, por 1h e depois filtrou-se a solução a vácuo em funil de placa porosa n° 4. A remoção do filtrado da placa porosa era realizada rapidamente sob atmosfera ambiente e transferida para um tubo de vidro onde era feito vácuo e depois selava-se com maçarico.



Figura 6. Ao alto: esquema geral do aparato utilizado para reação em atmosfera inerte. Em baixo: detalhe do balão contendo a mistura reacional; podendo-se observar a cor amarela característica do sistema HZSM-5/trans-estilbeno.

III.3. Trans-estilbeno

Preparação das soluções

A massa de trans-estilbeno (Aldrich) utilizada para a obtenção da amostra padrão durante o trabalho foi de 2 mg para a zeólita HZSM-5 (100 mg) e 4 mg para a Mordenita (200 mg). Esta era a proporção padrão.

III.3.a. Variação da concentração

Com o objetivo de verificar o efeito da variação da concentração do trans-estilbeno adsorvido nas cavidades das zeólitas mordenita e HZSM-5 variou-se a massa de trans-estilbeno nas proporções de 5, 10 e 20 vezes em relação à amostra padrão originando amostras de coloração azul em HZSM-5 e rosa em mordenita (Tabela 1).

Tabela 1. Proporções de trans-estilbeno/zeólita, massas de trans-estilbeno e tipos de zeólitas empregados nas diferentes amostras.

Amostra	Trans-estilbeno (mg)	Proporção de trans-estilbeno/zeólita (m/m)	Zeólita
01	2	0,02	HZSM-5
02	10	0,1	HZSM-5
03	20	0,2	HZSM-5
04	40	0,4	HZSM-5
05	4	0,02	Mordenita
06	20	0,1	Mordenita
07	40	0,2	Mordenita
08	80	0,4	Mordenita

III.3.b. Tempo de reação

Estudos da variação do tempo de reação de trans-estilbeno com HZSM-5 foram realizados com o objetivo de caracterizar o material formado nas cavidades da HZSM-5 no transcorrer da reação, pois visualmente observou-se a mudança de coloração no preparo das amostras com excesso de trans-estilbeno sendo inicialmente amarelas e com transcorrer da reação, azuis. Vide Tabela 2 para detalhes dos tempos de reação utilizados.

Tabela 2. Tempos de reação para as amostras.

Amostra	Tempo (min)	Proporção de trans-estilbeno/zeólita (m/m)
09	15	0,2
10	30	0,2
11	45	0,2
03	60	0,2

III.3.c. Preparações em grande escala / Extração do Material

Preparações em grande escala foram realizadas com o objetivo de extração do material formado nas cavidades da zeólita HZSM-5, sendo que todos os reagentes foram multiplicados por um fator de 10 ou 20 em relação à amostra padrão. Vide a Tabela 3.

Tabela 3. Massas de trans-estilbeno e zeólita empregados.

Amostra	Trans-estilbeno (mg)	Zeólita HZSM-5(mg)
12	400	1000
13	200	1000

Inicialmente a extração do material obtido após a preparação das amostras em grande escala é realizada em um extrator de Soxhlet durante 3 h, com diclorometano. Após a extração em Soxhlet, a zeólita foi caracterizada por espectroscopia de reflectância difusa e a solução com o produto extraído por espectroscopia eletrônica UV-Vís. Preparou-se uma suspensão da zeólita em 15 mL de água destilada e realizou-se o ataque da zeólita com 7 mL de ácido fluorídrico 40%. Com o auxílio de um funil de extração, extraiu-se com duas porções de 40 mL de diclorometano o material orgânico, sendo que a fase orgânica foi lavada com 50 mL de água destilada para a eliminação do ácido. Em seguida o solvente orgânico foi evaporado originando um sólido que foi caracterizado por espectroscopia UV-Vis e Raman.

III.4. Fenotiazina

Prepararam-se amostras de fenotiazina com HZSM-5 e mordenita com o objetivo de se caracterizar por espectroscopia de reflectância difusa e Raman o material adsorvido nas cavidades. Utilizou-se como solvente clorofórmio previamente seco. Vide a Tabela 4.

Tabela 4. Massas de fenotiazina e zeólita empregados.

Amostra	Fenotiazina (mg)	Zeólita	Proporção de trans-estilbeno/zeólita (m/m)
14	2	HZSM-5	0,02
15	4	Mordenita	0,02

III.5. 2,2'-bitiofeno

Foram preparadas amostras de bitiofeno adsorvido nas zeólitas HZSM-5, mordenita e HY, com as proporções indicadas na Tabela 5.

Tabela 5. Massas de 2,2'-bitiofeno e zeólita empregados.

Amostra	2,2'-bitiofeno (mg)	Proporção de trans-estilbeno/zeólita (m/m)	Zeólita
16	2	0,02	HY
17	10	0,1	HZSM-5
18	4	0,02	Mordenita

III.6. Obtenção dos espectros

Os espectros Raman ressonante foram obtidos nas radiações excitantes de 457,9; 476,5 e 488,0 nm. O instrumento utilizado foi o espectrômetro Jobin-Yvon U-1000 duplo monocromador, com laser de íons de argônio, instalado no LEM-IQUSP.

Os espectros eletrônicos das soluções foram obtidos no espectrômetro UV-Vis Perkin-Elmer Lambda-19, instalado no LABINC, DQ-UFSC. A solução estava contida em uma cubeta de quartzo de 1,00 cm. Os espectros de reflectância difusa das amostras sólidas foram obtidos neste mesmo instrumento, com o auxílio do acessório de esfera integradora.

III.7. Cálculos ab initio

Foram realizados cálculos ab initio com o método híbrido de funcional da densidade B3-LYP, conforme implementado no programa Gaussian 98 com o objetivo de estimar a geometria e frequências vibracionais do dímero π do cátion radical do trans-estilbeno. Os cálculos foram realizados em computadores Athlon XP-2000 e Athlon 700 MHz, dotados de 512MB de memória RAM, empregando o programa Gaussian 98. Utilizou-se o conjunto de bases 3-21G, tanto para a otimização da geometria quanto para o cálculo das frequências vibracionais. Foram utilizadas as opções "scf=qc" (convergência quadrática) e "opt=gdiis" (*direct inversion in the iterative subspace*) para reduzir o tempo de CPU.

IV. Resultados e Discussão

IV.1. Variação da concentração do trans-estilbeno

Na Figura 7, estão representados os espectros eletrônicos das zeólitas após reação com o trans-estilbeno, para diferentes concentrações de trans-estilbeno e tempo de reação fixo (60 minutos).

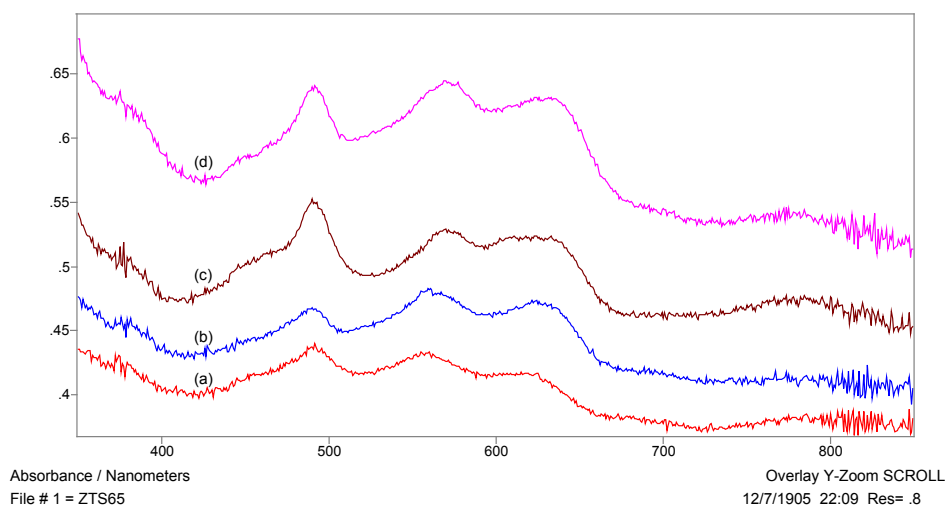


Figura 7. Espectros de reflectância difusa das amostras: (a) amostra 01, (b) amostra 02, (c) amostra 03 e (d) amostra 04.

Nota-se as bandas em ca. 490 nm e a banda fraca em ca. 780 nm (cátion radical do monômero de trans-estilbeno) e novamente, observa-se o par de bandas em ca. 570 e 630 nm. É interessante notar que estas duas bandas aumentam de intensidade em proporções muito parecidas, o que leva a crer que possam ser devidas à mesma espécie. De modo geral, a intensidade de todas estas bandas é dependente da concentração do trans-estilbeno. As amostras preparadas apresentam espectros semelhantes quanto ao número de bandas observadas e aos valores dos comprimentos de onda, porém, as intensidades relativas, I_R (=intensidade da banda em um certo comprimento de onda dividida pela intensidade da banda em 491 nm) das bandas apresentaram variações (vide Tabela 6).

Tabela 6. Intensidade relativa das bandas observadas no espectro eletrônico dos sólidos.

Amostra	$I_R (I_\lambda / I_{491})$		
01	491(1)	559 (0,88)	623 (0,80)
02	491(1)	563 (1,35)	625 (1,25)
03	491(1)	572 (0,80)	632 (0,76)
04	491(1)	570 (1,16)	632 (1,12)

Estas duas bandas em ca. 570 e 630 nm, devem ser provavelmente do cátion radical do dímero de trans-estilbeno ou de outra possível espécie, pois o cátion radical monômero não apresenta estas duas bandas.

Os valores dos comprimentos de onda nos máximos das bandas em ca. 560 nm e ca. 630 nm apresentam uma pequena mudança em seus valores, de amostra para amostra, por exemplo, ca. 570 nm para as amostras 03 e 04, ca. 560 nm para as amostras 01 e 02, ca. 632 nm para as amostras 03 e 04 e ca. 624 nm para as amostras 01 e 02. Esta mudança pode ser explicada pelas diferenças nas interações entre as espécies e entre uma dada espécie e a zeólita.

Pode-se observar que as bandas em ca. 560-570 nm e ca. 624-632 nm apresentam sempre intensidades relativas muito parecidas para uma mesma amostra, podendo-se afirmar que muito provavelmente elas são devidas à mesma espécie. Já a banda em ca. 490 nm não deve ser da mesma espécie que a do par de bandas acima mencionado, pois suas intensidades relativas variaram de amostra para amostra.

Segundo Kojima et al [18] e Kuriyama et al [19], que estudaram por fotoquímica as espécies derivadas do trans-estilbeno, os espectros eletrônicos do monômero cátion radical, dímero- π e dímero- σ seriam representados pelos valores reunidos na Tabela 7. Tomando estes valores como base para uma primeira tentativa de atribuição, e assumindo-se que pode haver deslocamento das posições destas bandas em função da matriz ser diferente daquela usada por aqueles autores, pode-se afirmar que as bandas em 570/630 nm seriam atribuídas ao dímero- σ , ao passo que a banda em ca. 780 nm poderia ser devida a uma outra espécie, provavelmente de conjugação mais estendida, conforme será proposto para as amostras 12 e 13 (vide Figuras 10 e 11).

Tabela 7: Valores (nm) dos máximos das bandas das espécies derivadas do trans-estilbeno [18,19]:

Monômero	Dímero π	Dímero σ
475 - 485	400 - 470	300 - 400
780	680	500 - 600
	770	700 - 800

IV.2. HZSM-5 / Trans- estilbeno (Extração)

Nas Figuras 8 e 9 estão representados os espectros eletrônicos dos materiais extraídos da zeólita HZSM-5 após reação com o trans-estilbeno e do diclorometano utilizado na extração no Soxhlet. Observa-se grande similaridade das bandas de absorção em ca. 300 nm com a banda correspondente do trans-estilbeno puro, indicando que o material recuperado é constituído essencialmente do trans-estilbeno adsorvido nos canais da zeólita, e também que, os eventuais cátions radicais formados podem ter sido regenerados por ocasião do processo de extração. Outrossim, deve-se lembrar que a quantidade de cátions radicais e outras espécies oriundas de reação com a zeólita é pequena frente à quantidade total analítica de trans-estilbeno empregado na reação. Com isso, pode ser que pequenas quantidades de outros subprodutos possam passar despercebidas quando se obtém os espectros UV-Vis. Experimentos adicionais ainda devem ser feitos neste sentido. Testes prévios realizados com eletroforese capilar indicaram a presença única de trans-estilbeno, porém, devido às peculiaridades de carga neutra e baixa solubilidade, não foi possível efetuar uma determinação com alto grau de seletividade; qualquer espécie adicional presente deveria estar acima de 5% (em mol) em relação ao trans-estilbeno para ser detectada [Gustavo A. Micke, Depto de Química da UFSC, comunicação pessoal]. Neste caso, a cromatografia gasosa seria a técnica mais indicada.

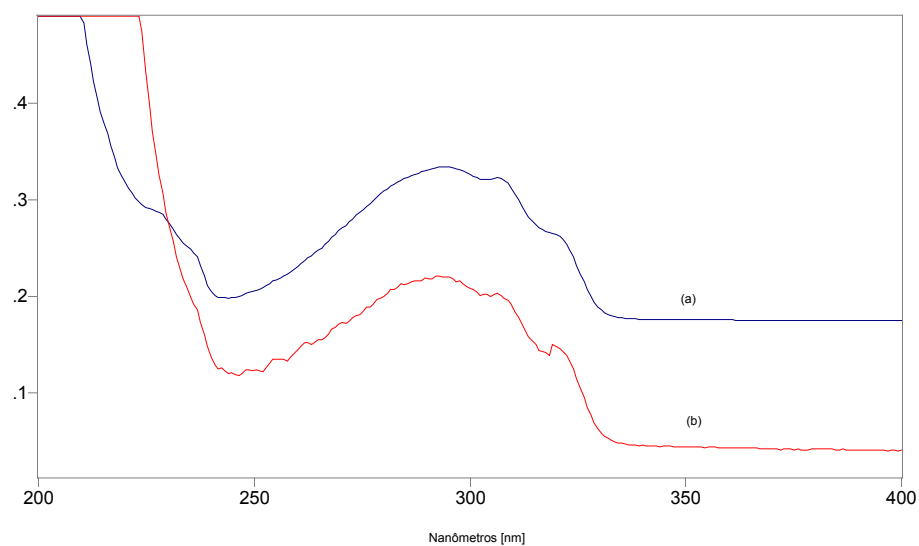


Figura 8. Espectros eletrônicos da amostra 12: (a) após extração com Soxhlet (solução em diclorometano), (b) amostra extraída da zeólita com HF (solução em iso-octano).

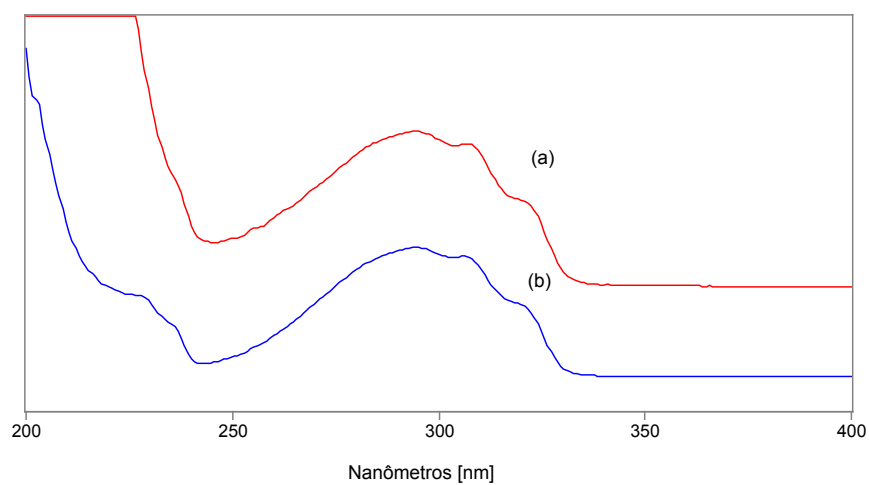


Figura 9. Espectros eletrônicos da amostra 13: a) após extração com Soxhlet (solução em diclorometano), (b) amostra extraída da zeólita com HF (solução em iso-octano).

Também foram obtidos espectros Raman dos resíduos extraídos com CH_2Cl_2 das amostras 12 e 13 destruídas com HF. Os espectros obtidos foram essencialmente similares ao espectro Raman do trans-estilbeno puro.

Nas Figuras 10 e 11 estão apresentados os espectros de reflectância difusa das amostras 12 e 13 que foram preparadas em grande escala logo após a reação com trans-estilbeno e após 3 horas de extração em Soxhlet. Nestes espectros, é possível observar a banda característica do trans-estilbeno cátion radical, em ca. 490 nm, além do par de bandas em ca. 570 e 630 nm. Observa-se também intensificação da banda de absorção em ca. 720 nm após a extração em Soxhlet. Esta banda pode ser o resultado de uma nova espécie formada quando o diclorometano está em contato com a zeólita. Neste caso, este solvente poderia participar de processos difusionais no interior dos canais da zeólita, favorecendo reações posteriores. O comprimento de onda longo em que se encontra esta banda faz crer a princípio em uma espécie de conjugação estendida. Experimentos adicionais ainda devem ser feitos a fim de se determinar a identidade desta espécie.

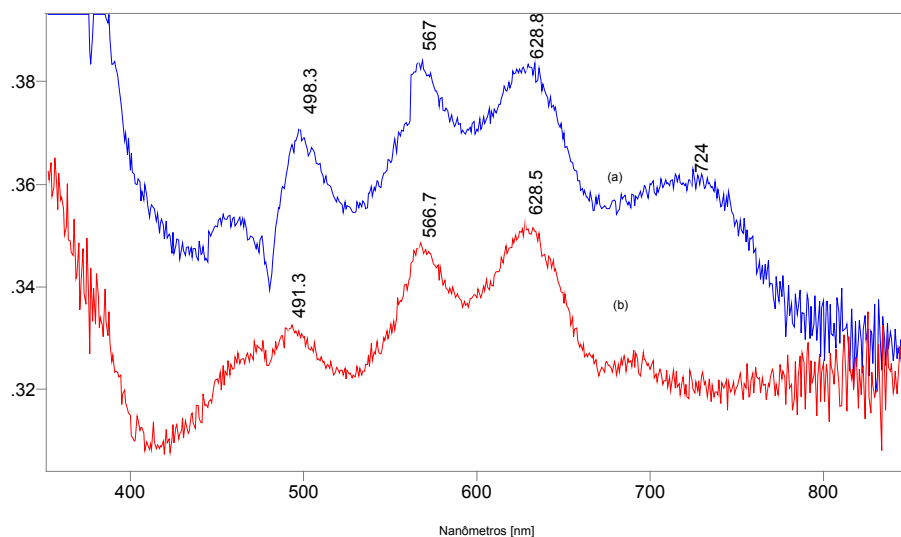


Figura 10. Amostra 12 :(a) zeólita após 3 horas de extração em Soxhlet; (b) inicial.

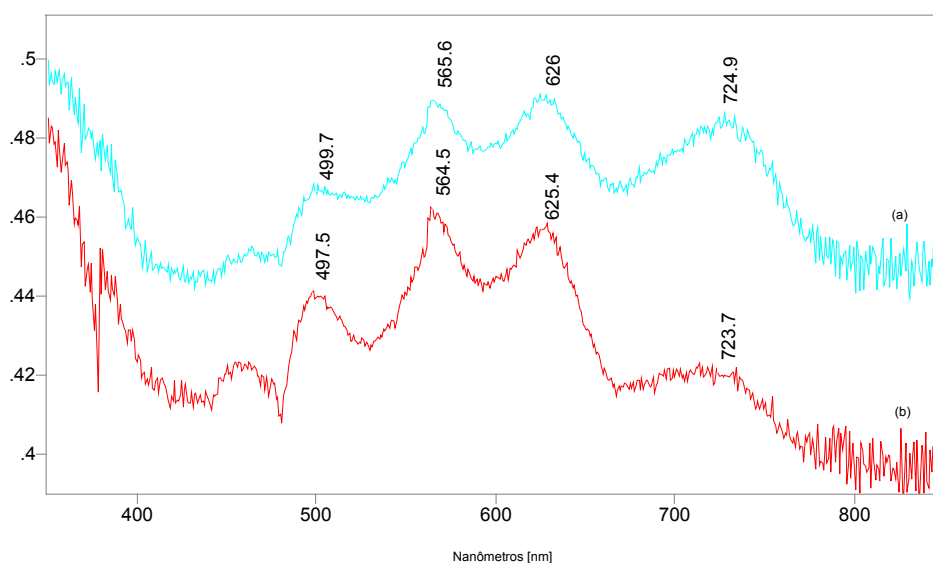


Figura 11. Amostra 13: (a) zeólita após 3 h de extração em Soxhlet; (b) inicial.

IV.3. Variação do tempo de reação

Na Figura 12, estão representados os espectros de reflectância difusa do material obtido da reação do trans-estilbeno com a zeólita HZSM-5 em diferentes tempos de reação. Observa-se que para as reações com duração de 15 e 30 min a formação das espécies é incipiente. Provavelmente, este intervalo de tempo de reação ainda seria insuficiente para a difusão do trans-estilbeno no interior das cavidades das zeólitas, com a conseqüente formação de cátions radicais e outras espécies. Em 45 minutos já é possível observar uma banda em ca. 490 nm que pode ser atribuída ao cátion radical do monômero de trans-estilbeno, o qual apresenta uma banda intensa [19] com valor de comprimento de onda bem próximo ao valor observado nos espectros da amostras 03 e 11 preparadas. E novamente surgem as duas bandas em ca. 570 e 630 nm. Observa-se substancial intensificação da banda em ca. 490 nm, atribuída ao monômero cátion radical com o aumento do intervalo de reação para 60 minutos, bem como a banda larga em ca. 780 nm, também atribuída à esta espécie.

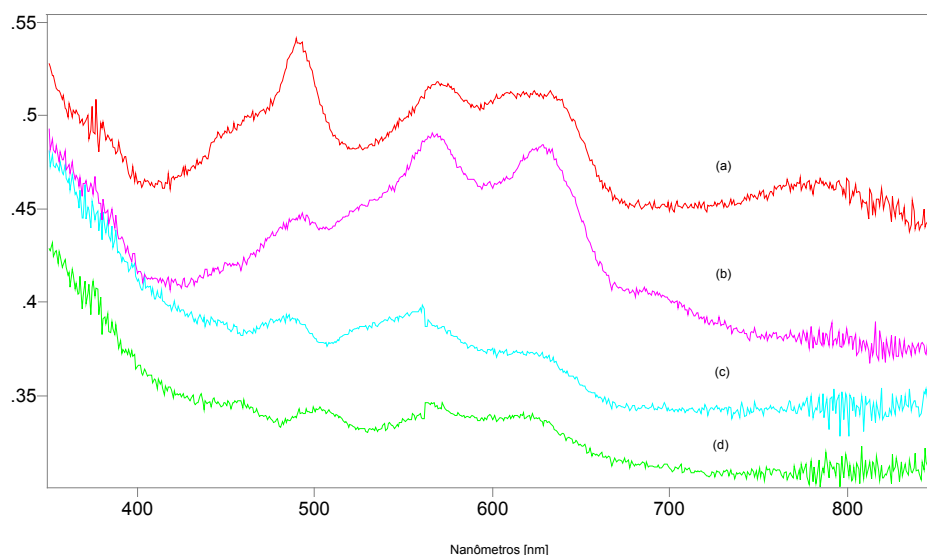


Figura 12. (a) amostra 03 (60min); (b) amostra 11 (45 min); (c) amostra 10 (30min) e (d) amostra 09 (15 min).

IV.4. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras 03 e 04, obtidos utilizando-se as radiações excitantes de 457,9 nm; 476,5 nm e 488,0 nm são vistos nas Figuras 13 e 14. Excitações com outros comprimentos de onda não deram origem a sinal Raman.

Na amostra 03 são observadas bandas em ca. 998, 1184 e 1637 cm^{-1} (marcadas com asterisco), que são devidas ao trans-estilbeno neutro e bandas em ca. 1280, 1555 e 1605 cm^{-1} , que podem ser atribuídas aos cátions radicais monômero e dímero de trans-estilbeno. Segundo Kuriyama [19] a banda em 1555 cm^{-1} seria apenas do cátion radical monômero. Vide a Tabela 8 para comparação.

Tabela 8 : Principais valores (cm^{-1}) de frequências Raman ressonante das bandas dos cátions radicais e do trans-estilbeno neutro [19].

Trans – estilbeno neutro	Cátions Radicais
998	---
1192	1290
1595	1604
1641	1564

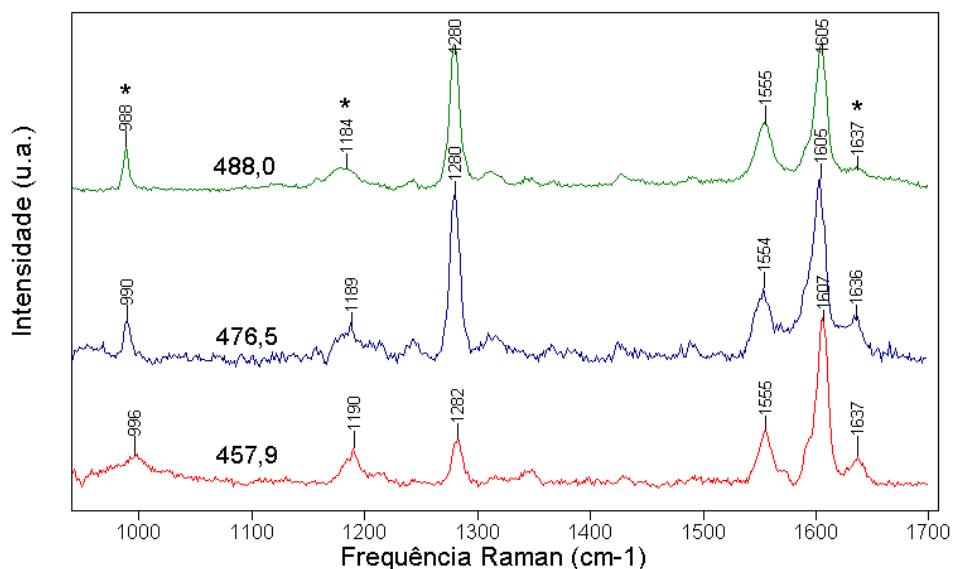


Figura 13. Espectros Raman ressonante da amostra 03, nas radiações indicadas.

Na amostra 04, preparada com maior excesso de trans-estilbeno do que a amostra 03, observam-se as mesmas bandas já presentes no espectro da amostra 03, porém, as bandas do trans-estilbeno estão com intensidade consideravelmente maior, o que seria esperado, devido à maior quantidade de trans-estilbeno utilizada.

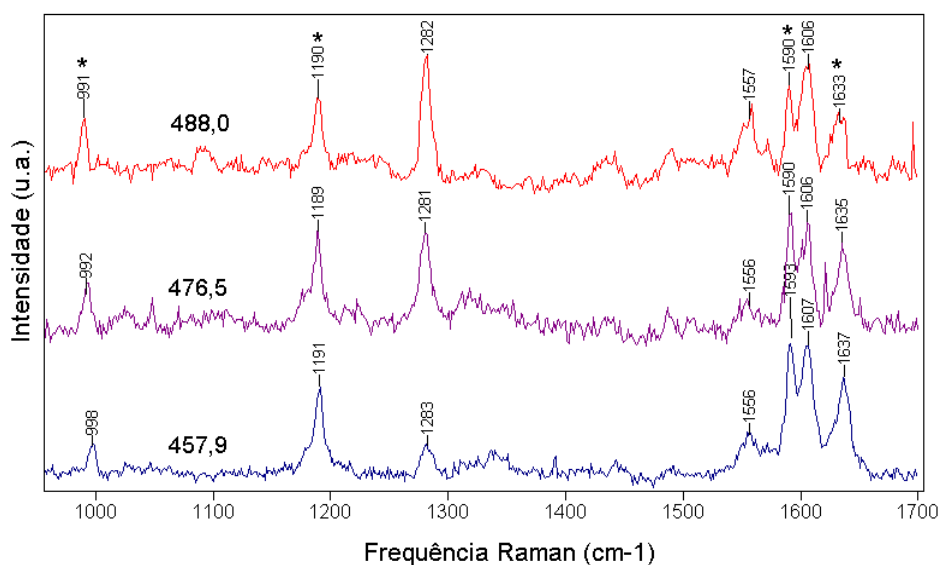


Figura 14. Espectros Raman ressonante da amostra 04, nas radiações indicadas.

Comparando-se os espectros nos diferentes comprimentos de onda de excitação, pode-se observar como aspecto mais marcante a intensificação das bandas em ca. 1280 e 1555 cm^{-1} , com excitação em 476,5 nm e 488,0 nm, comparado a 457,9 nm, sendo a maior intensificação em 488,0 nm.

A intensificação dessas bandas com esse comprimento de onda de excitação pode ser explicada pelo efeito Raman ressonante, devido à presença da transição eletrônica em 480-490 nm, que como foi discutido anteriormente, nos espectros eletrônicos, seria devido ao cátion radical monômero.

De acordo com cálculos teóricos *ab-initio* QCFF/PI [24], essa transição eletrônica envolve principalmente maior variação da distância C=C etilênica, portanto, os orbitais moleculares devem ser aqueles que envolvem elétrons dessa ligação. Nos espectros Raman ressonante seria esperado que os modos vibracionais intensificados fossem devidos a esse grupo cromóforo. De acordo com cálculos *ab-initio* no nível BLYP/6-31G*, os modos vibracionais em ca. 1280 cm^{-1} e 1555 cm^{-1} envolvem principalmente maior amplitude da deformação C_e-H no plano e estiramento C_e=C_e, sendo C_e o carbono etilênico, como pode ser visto na Figura 15:

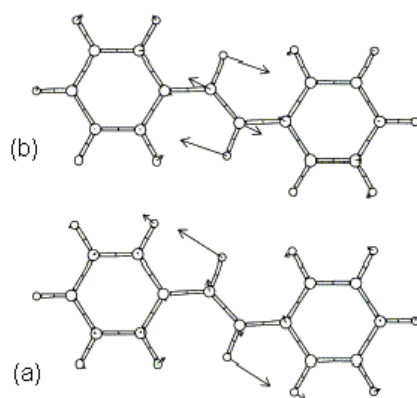


Figura 15. Esquema da movimentação dos átomos para os seguintes modos vibracionais do trans-estilbeno cátion-radical: (a) banda em 1280 cm^{-1} e (b) banda em 1560 cm^{-1} . Extraído da referência [24].

Em princípio, não seria esperada intensificação da banda em ca. 1280 cm^{-1} , pois a ligação C_e-H não participa do grupo cromóforo. Olhando com mais atenção a movimentação dos átomos neste modo vibracional, verifica-se que há uma

pequeníssima contribuição de estiramento $C_e=C_e$. O cálculo de coordenadas normais do cátion radical do trans-estilbeno realizado por Schneider [25], baseado em cálculos de estrutura semi-empíricos AM1, auxilia na solução desse problema. Achou-se que o modo em ca. 1280 cm^{-1} é uma deformação C_e-H , porém, fortemente acoplada com o estiramento $C_e=C_e$, pois há uma grande contribuição desse modo de simetria na energia potencial do modo normal. Isto então explicaria a intensificação ressonante de uma banda atribuída à vibração de um grupamento (C-H) não relacionado com o cromóforo (C=C).

IV.5. Trans-estilbeno / Mordenita

O propósito inicial de se investigar este sistema seria o de favorecer a formação de uma provável espécie dimérica cátion radicalar do trans-estilbeno, devido à maior largura dos canais da mordenita, se comparados aos da HZSM-5, facilitando a reação entre duas moléculas de trans-estilbeno. Porém, os espectros eletrônicos do sistema trans-estilbeno/mordenita (Figura 16) não apresentaram variação significativa com a concentração do trans-estilbeno. Observa-se de modo geral uma banda fraca em ca. 490 nm, atribuída provavelmente ao trans-estilbeno cátion radical, a qual não exibe uma dependência muito regular com a concentração de trans-estilbeno. A outra banda observada em ca. 540 nm, é algumas vezes um pouco afetada por um artefato instrumental (mudança brusca de linha base em ca. 560 nm). De modo geral, nossos espectros guardam uma certa semelhança com aqueles reportados por Kojima e col. [18]. Este autor, com base em um espectro Raman deste sistema, atribui estas bandas no espectro eletrônico à presença de dímero- σ cátion radical. Porém, o espectro Raman reportado por ele não informa a radiação de excitação utilizada, sendo que a atribuição da espécie dímero- σ foi feita com base em comparação de relação de intensidades com o espectro FT-Raman (excitado em 1064 nm) do sistema trans-estilbeno/ácido bórico irradiado por UV reportado por Kuriyama e col. [19]. Neste caso, a formação do cátion radical monômero foi evidenciada pelo espectro eletrônico (bandas em ca. 490 e 780 nm), o que forneceu subsídio para a atribuição do espectro FT-Raman, no qual se observou a relação de intensidades unitária entre as bandas $1605/1565\text{ cm}^{-1}$. Segundo

Kojima [18], como em seu espectro Raman do sistema trans-estilbeno/mordenita esta relação de intensidades é ca. 2:1, então, ele afirma que a espécie presente neste sistema seria o dímero- σ , apoiado também pela comparação com os espectros eletrônicos reportados por Tojo e col. [26]. Na falta da informação experimental sobre a radiação de excitação usada por Kojima, fica difícil acreditar por esta comparação na validade deste argumento, pois a relação de intensidades entre bandas Raman pode variar bastante ao se variar o comprimento de onda de excitação. Esperava-se ser possível dirimir esta dúvida obtendo-se os espectros Raman com comprimentos de onda excitantes definidos. Porém, das amostras aqui preparadas, não foi possível obter espectros Raman devido à forte fluorescência. Por esta razão, dada a ausência destes dados experimentais Raman, fica adiada por ora a atribuição do espectro vibracional Raman desta espécie dímero- σ cátion radicalar, sendo necessários experimentos adicionais (p.e., preparar estas espécies diméricas sinteticamente e fazê-las interagir com as zeólitas).

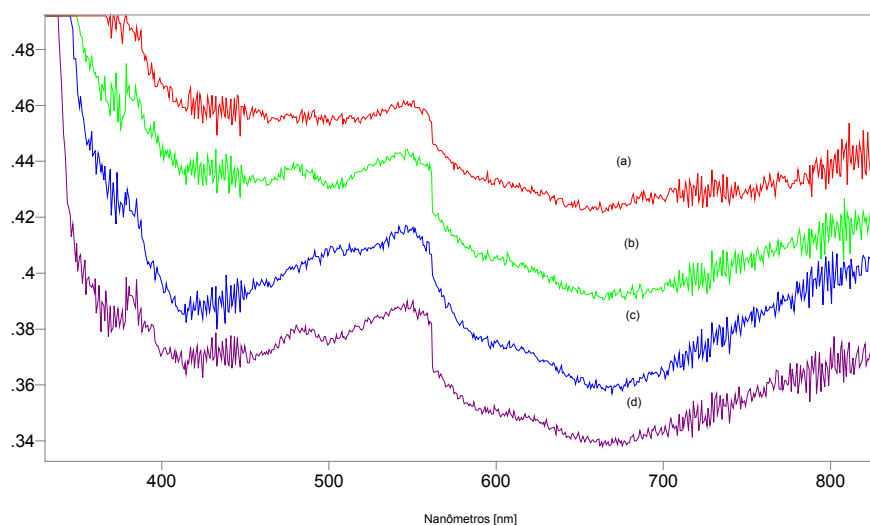


Figura 16. Espectros de reflectância difusa trans-estilbeno em mordenita (a) amostra 08 (20x), (b) amostra 07 (10x); (c) amostra 06 (5x) e (d) amostra 05 (normal).

IV.6. Fenotiazina

Os espectros eletrônicos da fenotiazina adsorvida na HZSM-5 e na mordenita estão mostrados na Figura 17. Observa-se no espectro eletrônico da fenotiazina/HZSM-5 uma banda forte em 516 nm e outra mais fraca em 438 nm, que podem ser atribuídas ao cátion radical da fenotiazina, segundo Shine e Mach [15]. No caso da mordenita também se observam duas bandas, porém com valores diferentes (ca 504 e 438 nm), talvez devido a um efeito de vizinhança diferente.

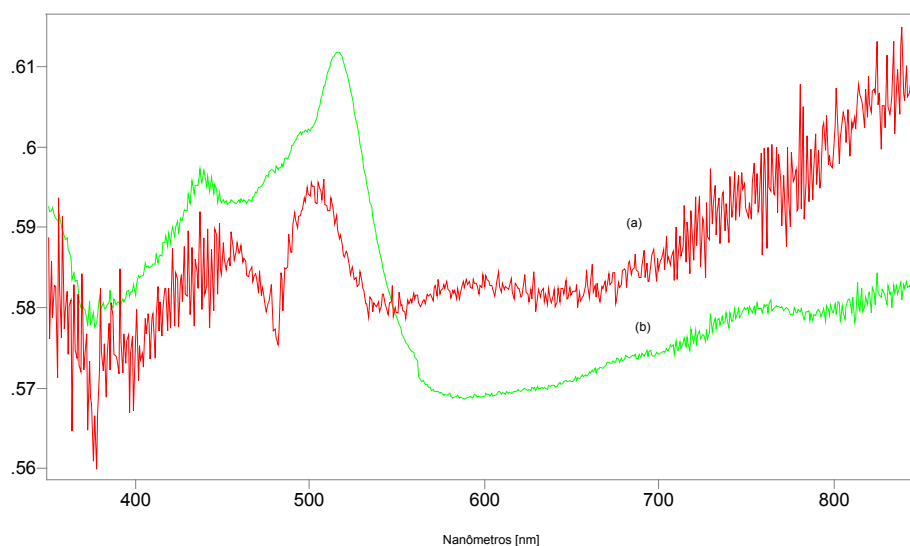


Figura 17. Espectro de reflectância difusa do cátion radical da fenotiazina (a) amostra 14 (HZSM-5) (b) amostra 15 (mordenita).

Os espectros RR obtidos com as radiações excitantes de 457,9 nm; 488,0 nm; 496,5 nm e 514,5 nm para a amostra 14 são mostrados na Figura 18. Pode-se observar que com a excitação em 457,9 nm praticamente não se observa sinal Raman. Com as outras radiações excitantes obtém-se espectros com bandas características do cátion radical da fenotiazina, cujo espectro, obtido por espectroscopia com resolução temporal, em solução já foi reportado por Phillips e Pan [12]. Há uma excelente concordância entre os valores das frequências vibracionais obtidas por esses autores e

do presente trabalho (Tabela 9). Verifica-se que o espectro excitado em 514,5 nm apresenta a melhor relação sinal/ruído, o que significa a maior intensidade RR. Essa maior intensificação em 514,5 nm pode ser explicada pela ressonância com a banda de absorção eletrônica em 516 nm do espectro de refletância difusa do cátion radical da fenotiazina (na HZSM-5) (Figura 17). A banda Raman em 474 cm^{-1} é atribuída ao modo $\delta(\text{CSC})$, que sofre maior intensificação, indicando que este grupo faz parte do grupo cromóforo da molécula.

Na Tabela 9 são mostradas as freqüências vibracionais do espectro RR da amostra 14, juntamente com as atribuições das mesmas, conforme trabalho de Phillips e Pan [12].

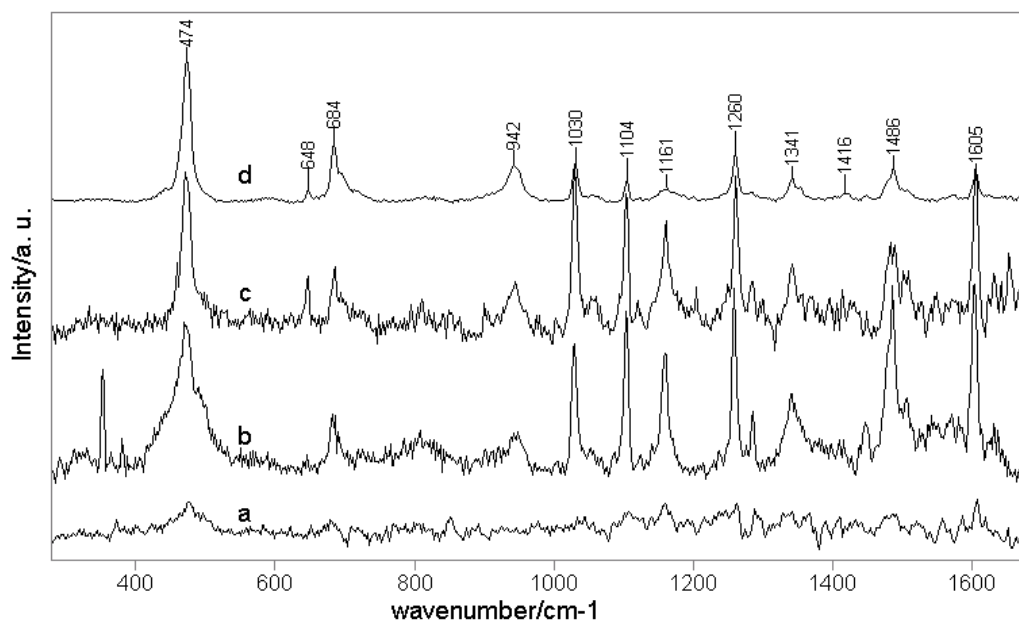


Figura 18. Espectros RR da fenotiazina adsorvida na HZSM-5 utilizando-se as linhas excitantes: a) 457,9 nm; b) 488,0 nm; c) 496,5 nm; d) 514,5 nm.

Tabela 9. Freqüências Raman (cm^{-1}) para a fenotiazina adsorvida na zeólita HZSM-5, com atribuição baseada nos dados de Phillips e Pan [12].

Atribuição	Freqüência Raman (cm^{-1})
Estiramento do anel C-C	1605
Estiramento do anel C-C	1486
Deformação do anel (no plano)	1341
Estiramento simétrico C-N-C	1260
Deformação C-H	1161
Estiramento simétrico C-S-C	1104
Deformação do anel (respiração do anel)	1030
Deformação CCC	684
Deformação CNC + deformação CCC	648
Deformação CSC	474

IV.7. 2,2'-bitiofeno adsorvido nas zeólitas HZSM-5, mordenita e HY

Antes da apresentação dos espectros das amostras de bitiofeno adsorvido nas zeólitas, é apresentada uma breve exposição sobre as possíveis transições eletrônicas do politiofeno (neutro, cátion radical e dicátion), que pode ser aplicada também aos oligômeros de tiofeno [21].

Abaixo na Figura 19 são mostrados os níveis eletrônicos e as transições possíveis entre esses níveis para a molécula neutra, para o cátion radical (polaron) e para o dicátion (bipolaron).

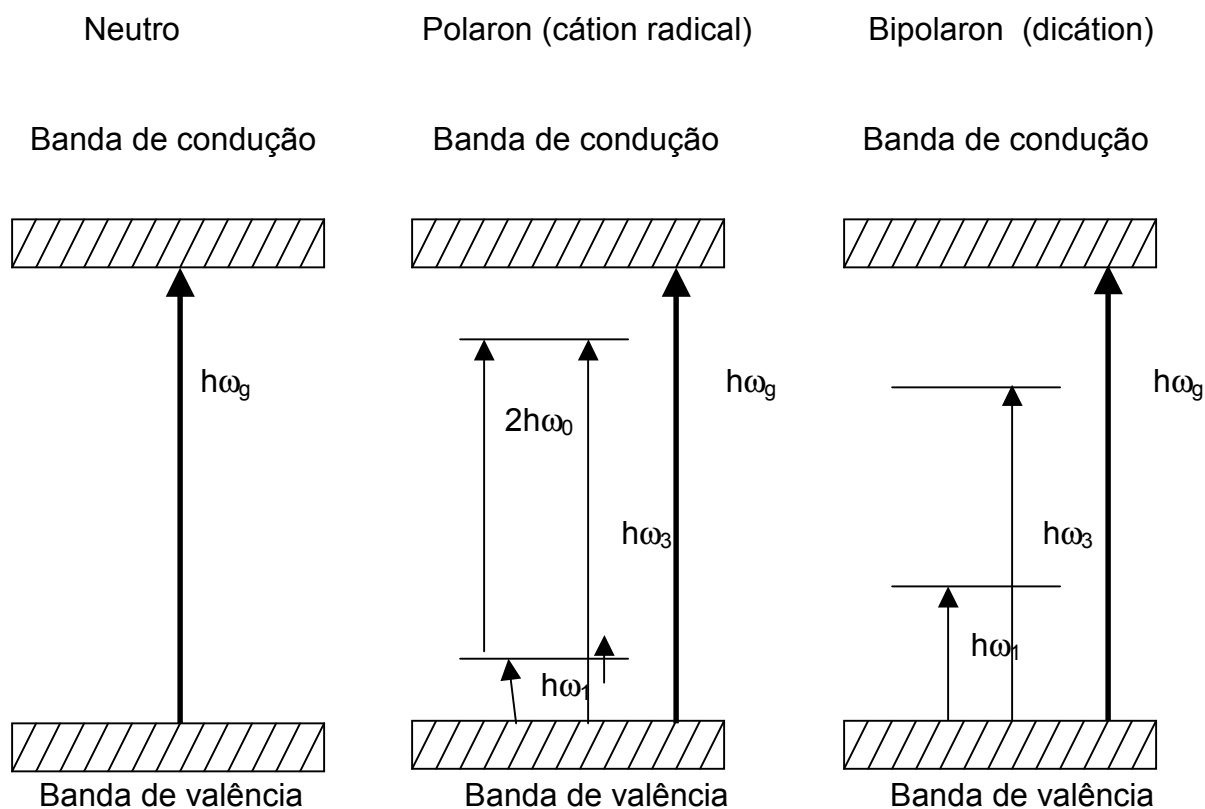


Figura 19. Esquema das bandas e das transições eletrônicas do politiofeno neutro, cátion radical (polaron) e dicátion (bipolaron).

O politiofeno neutro possui apenas uma transição eletrônica, entre a banda de condução (cheia) e a banda de valência (vazia), com uma energia igual ao “gap” entre entre esses dois níveis ($h\omega_g$).

Tanto para o cátion radical quanto para o dicátion a energia da transição devida ao “gap” ocorre em valor próximo ao da molécula neutra.

No cátion radical surgem dois novos níveis, localizados dentro do “gap” do politiofeno neutro (é o chamado “intragap”), dando origem a três novas transições eletrônicas: $h\omega_1$, $h\omega_3$ e $2h\omega_0$. $h\omega_1$ tem energia muito baixa (menor que 5000 cm^{-1}) e $h\omega_3$ tem energia muito próxima de $h\omega_g$, o que torna difícil a observação dessas duas transições. Por isso, apenas $2h\omega_0$ é observado.

Já para o dicátion apenas as transições $h\omega_1$ e $h\omega_3$ são observadas, pois não há transição $2h\omega_0$, porquê o nível de energia inferior do “intragap” está vazio. A energia $h\omega_1$ é maior do que a correspondente do cátion radical, enquanto a energia $h\omega_3$ é menor do que a do cátion radical, permitindo dessa forma a observação das bandas no espectro eletrônico.

Abaixo na Tabela 10, são listados os valores dos máximos de absorção das bandas dos espectros eletrônicos de oligômeros de tiofeno e dos cátions radicais (polarons e bipolarons) formados na zeólita NaZSM-5, reportados por Ramamurthy e col. [21]. As absorções devidas aos cátions radicais e dicátions são observadas no visível e no infravermelho próximo.

Tabela 10. Máximos de absorção para as espécies oligoméricas de tiofeno [21].

Oligômero	$h\omega_g$ (neutro)	$2h\omega_0$ (polaron)	$h\omega_3$ (bipolaron)	$h\omega_1$ (bipolaron)
2	300	407	---	---
3	354	522	---	833
4	390	614	636	1046
6	434	775	600	1019
8	---	---	661	1383
9	---	---	761	1450

Os espectros de reflectância difusa na região do visível-infravermelho próximo do bitiofeno adsorvido nas zeólitas HZSM-5, mordenita e Y obtidos no presente trabalho são mostrados na Figura 20.

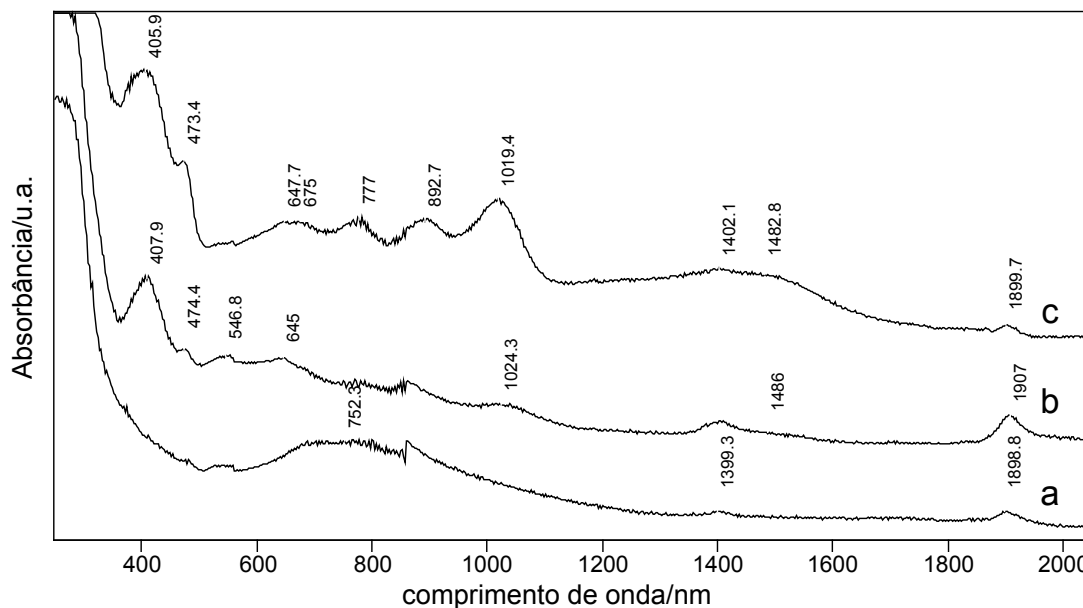


Figura 20. Espectros de reflectância difusa de bitiofeno adsorvido nas zeólitas:

a) HY, b) mordenita e c) HZSM-5.

Na mordenita e na HZSM-5 se observam várias bandas que podem ser atribuídas ao cátion radical e a dicátions do bitiofeno e de oligômeros de cadeia mais longa do tiofeno (tetratiofeno, hexatiofeno). A banda em 546.8 nm na amostra de bitiofeno na mordenita indica a presença até do cátion radical do politiofeno. Pode-se observar que na zeólita HY há uma banda bem larga em ca. 755 nm, com valor mais próximo ao do dicátion do dodecâmero, conforme mencionado no trabalho de Ramamurthy e col. [21]. Há um par de bandas nas amostras em mordenita e em HZSM-5, em ca. 407 nm e 474 nm, que podem ter duas possibilidades de atribuição. Na primeira, a banda em ca. 474 nm seria devida ao cátion radical do bitiofeno (2^+),

enquanto a banda em ca. 407 nm seria devida a um aduto do cátion radical com o bitiofeno neutro ($2^+/2$) [27]. A segunda hipótese, supõe que a banda em ca. 407 nm é devida ao cátion radical do bitiofeno (2^+), com valor coincidente com o reportado por Caspar e colaboradores, porém, nesse caso, a banda em 474 nm não teria atribuição. Abaixo na Tabela 11 são listados os valores dos picos observados e a atribuição das possíveis espécies responsáveis pelas absorções.

Tabela 11. Valores dos picos observados nos espectros eletrônicos do 2,2'-bitiofeno adsorvido em diferentes zeólitas com atribuição.

Zeólita			
Y	mordenita	HZSM-5	Atribuição
	407.9	405.9	2^+ ou $2^+/2$
	474.4	473.4	2^+
	546.8		Politiofeno ⁺
	645	647.7	4^{2+}
		675	6^+
752.3			12^{2+}
		777	6^+
	1024.3	1019.4	6^{2+}
1399	1400	1402.1	Harmônica da H ₂ O ($2 \times 3600 \text{ cm}^{-1}$)
		1482.8	
1898.8	1907	1899.7	Combinação de bandas da H ₂ O ($1600 + 3600 \text{ cm}^{-1}$)

2^+ = cátion radical do bitiofeno

4^{2+} = dicátion do tetratiofeno

6^+ = cátion radical do hexatiofeno

6^{2+} = dicátion do hexatiofeno

IV.8. Cálculos teóricos da estrutura e das frequências vibracionais do cátion radical dímero π do trans-estilbeno

A estrutura molecular do cátion radical dímero π do trans-estilbeno otimizada encontra-se na Figura 21:

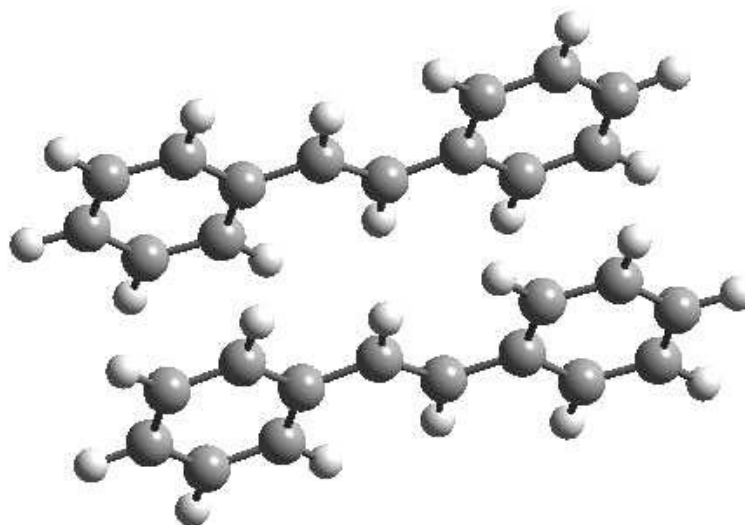


Figura 21. Estrutura molecular do dímero π do cátion radical do trans-estilbeno.

Algumas distâncias de ligação mais relevantes encontram-se na Tabela 12:

Tabela 12. Comparação entre parâmetros geométricos experimentais e calculados para as espécies do trans-estilbeno.

parâmetro geométrico	Trans-estilbeno neutro (a)	Dímero π cátion radical (b)	Trans-estilbeno cátion radical (c)
d(C=C)	1,34 (1,35 ^b)	1,37	1,40
d(C2-C3)anel	1,39	1,38	---
d(C1-Cet)	1,46	1,44	---

(b) obtido neste trabalho pelo método B3LYP/6-31G(d,p)), (c) ref. [24].

A distância de ligação C=C etilênica obtida foi de 1,37Å, valor intermediário entre o experimental para o trans-estilbeno neutro (1,34 Å e 1,35 Å, obtido neste trabalho pelo método B3LYP/6-31G(d,p)) e o calculado para o trans-estilbeno cátion radical (1,40 Å) [24], indicando uma variação uniforme na ordem de ligação. O aumento da distância de ligação C=C indica que na formação do cátion radical o elétron provém de um orbital de caráter ligante, pois ocorre enfraquecimento da ligação. Os planos moleculares encontram-se ligeiramente distorcidos, estando suas extremidades mais afastadas do que as partes centrais que contém a dupla. Todos os anéis apresentam também uma ligeira distorção quinonóide, fato que pode ser verificado pela comparação entre os valores das ligações C2-C3 dos anéis aromáticos, na molécula neutra e no dímero π , encurtando em 0,1 Å. A distância entre os planos dos anéis é cerca de 3,5 Å, valor concordante com o encontrado na literatura [28]. Um fato notável é que as alterações de distâncias e ângulos de ligação estão simetricamente distribuídas pelos dois anéis, assumindo o sistema como um todo uma simetria C_i . Isto indica uma forte interação entre os dois sistemas π das duas moléculas de trans-estilbeno. Este fato é confirmado pelo exame detalhado de todas as distâncias e ângulos de ligação do dímero π (que aqui não foram exibidos para poupar espaço), bem como pelo mapa de distribuição de spin (Figura 22), o qual mostra uma deslocalização uniforme do elétron desemparelhado pelas duas moléculas de trans-estilbeno.

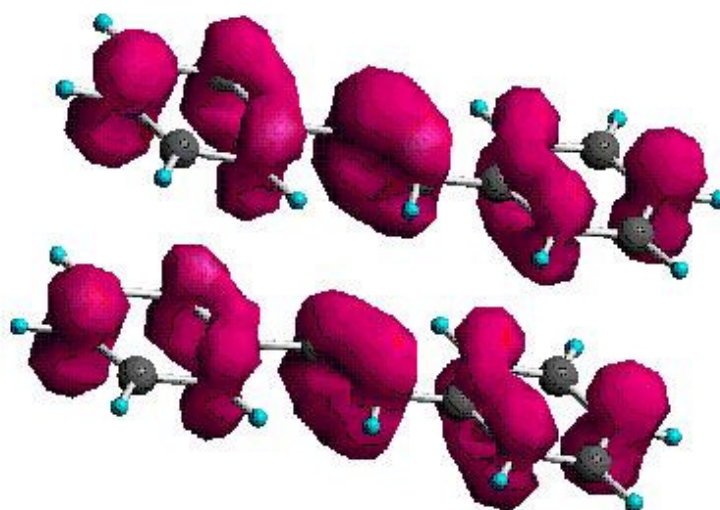


Figura 22. Mapa de densidade de spin para o dímero π do cátion radical do trans-estilbeno (segundo o método B3LYP/3-21G).

Os mapas do HOMO e do LUMO (Figuras 23 e 24, respectivamente), também apontam composições envolvendo todos os orbitais das duas moléculas, confirmando a intensa interação entre elas. Em complexos de transferência de carga doador-receptor típicos, o HOMO encontra-se localizado no doador e o LUMO no receptor.

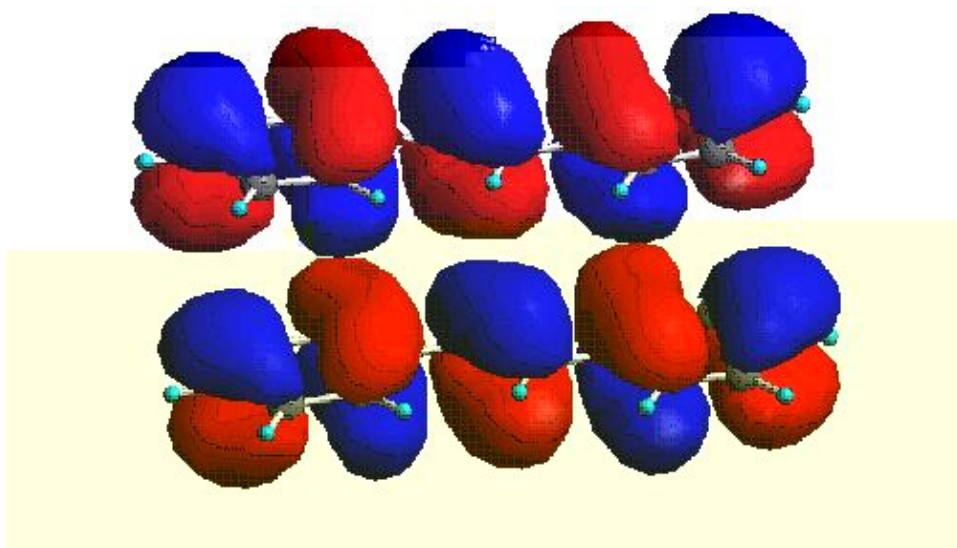


Figura 23. Diagrama de contorno do HOMO do dímero π do cátion radical do trans-estilbeno (segundo o método B3LYP/3-21G).

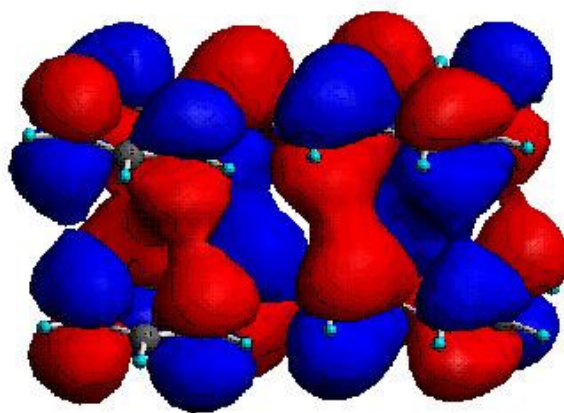


Figura 24. Diagrama de contorno do LUMO do dímero π do cátion radical do trans-estilbeno (segundo o método B3LYP/3-21G).

Os cálculos também forneceram os valores de freqüências vibracionais obtidas, algumas das quais estão listadas na Tabela 13:

Tabela 13. Comparação entre alguns valores de números de onda vibracionais (cm^{-1}) das espécies de trans-estilbeno.

Trans-estilbeno neutro (a)	Dímero π cátion radical (b)	Trans-estilbeno cátion radical (c)	Atribuição (d)
1595	1616 - 1625	1604	8a
1640	1632	1564	$\nu(\text{C}=\text{C})$

(a) experimental, ref. [29]; (b) este trabalho, valor não escalonado;

(c) experimental, ref. [24]; (d) números indicam notação de Wilson;

De acordo com o trabalho de Orlandi e Negri [24], o emprego do método híbrido do funcional de densidade leva a valores de freqüência vibracional muito próximos dos experimentais, razão pela qual não se efetuou o escalonamento (é uma espécie de ajuste para que os dados teóricos fiquem mais próximos dos experimentais). Com relação às freqüências vibracionais calculadas, foi obtido o valor de 1632 cm^{-1} para o modo de estiramento $\text{C}=\text{C}$ do dímero π , valor intermediário entre a molécula neutra e seu cátion radical, indicando que a retirada de um elétron em um dímero π de trans-estilbeno produz uma perturbação do sistema eletrônico menor do que aquela verificada para o trans-estilbeno cátion radical, fato consistente com o maior número de átomos do dímero π . O fato de não ter sido encontrado uma banda com este valor nos espectros Raman poderia ser explicado pela falta de espectros excitados na região onde este dímero π exibisse intensificação ressonante (espectros obtidos com linhas de excitação na região do amarelo e do vermelho).

Com relação ao fato do valor de freqüência obtido para o modo 8a do dímero π encontrar-se fora da tendência, isto pode ser provavelmente devido à limitação da base empregada. Também não se descarta a hipótese de ter este modo uma distribuição de energia potencial mais afetada pela formação do dímero π .

V. Conclusões

Em relação às amostras de trans-estilbeno adsorvido na zeólita HZSM-5, verificou-se que variando-se o tempo de reação e a concentração de trans-estilbeno, há mudança entre as proporções do cátion radical do monômero e o cátion radical do dímero de trans-estilbeno, além de haver pequenas variações nos valores dos máximos das bandas, indicando mudanças nas espécies formadas. Atribuiu-se o cátion radical do dímero de trans-estilbeno a um dímero σ . O produto formado após reação, extraído com diclorometano e com dissolução da zeólita com HF, constitui-se predominantemente no trans-estilbeno. Os possíveis produtos devem estar em concentrações muito baixas. Nos espectros Raman Ressonante observou-se intensificação de bandas em ca. 1565 cm^{-1} e ca. 1290 cm^{-1} , que são atribuídas a modos envolvendo $\nu(\text{C}=\text{C})$ etilênico e $\beta(\text{C}-\text{H})$, respectivamente, porém, esse último fortemente acoplado ao $\nu(\text{C}=\text{C})$ etilênico.

A fenotiazina adsorvida na zeólita HZSM-5 apresentou espectro eletrônico de absorção e espectros Raman Ressonante característicos do cátion radical da fenotiazina. Os espectros Raman Ressonante apresentaram máximo de intensificação em 514,5 nm, coincidindo com o máximo da banda de absorção mais intensa do espectro eletrônico do cátion radical. A banda Raman mais intensificada foi o modo $\delta(\text{CSC})$, indicando ser este o grupo cromóforo da molécula.

O bitiofeno adsorvido nas zeólitas HZSM-5 e mordenita apresentou espectros eletrônicos característicos de cátions radicais do bitiofeno, tetratiofeno, e dicátion do hexatiofeno. O cátion radical do hexatiofeno foi observado apenas na HZSM-5 e o cátion radical do politiofeno foi visto apenas na mordenita. Por outro lado, na zeólita HY observou-se apenas o dicátion do dodecatiofeno.

O método híbrido do funcional da densidade (B3-LYP) pode ser empregado para estimar geometrias e frequências vibracionais de sistemas diméricos π . A densidade de spin mostrou concentração de spins na dupla ligação e nas posições orto e para dos anéis aromáticos. A visualização dos orbitais moleculares mostrou que o HOMO está separado nas duas moléculas do dímero π , ao passo que o LUMO está deslocalizado nessas duas moléculas de trans-estilbeno.

VI. Referências bibliográficas

- [01] Weitkamp, J., *Solid State Ionics* 131 (2000) 175-188.
- [02] Corma, A.; *Chem. Rev.*; 95, 559-614, 1995.
- [03] Garcia, H.; Roth H. D.; *Chem. Rev.*; 102, 3947-4007, 2002
- [04]. Cozens, F. L.; Bogdanova, R.; Regimbald, M.; Garcia, H.; Marti, V.; Scaiano, J. C.; *J. Phys. Chem.* 101, 6921, 1997
- [05] Shida, T.; *Electronic Spectra of Radical Ions*, Elsevier, Amsterdam, 1988
- [06] Fox, M. A.; Channon, M.; *Photoinduced Electron Transfer*, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [07] Roth, H. D.; *Acc. Chem. Res.*, 19, 401, 1987.
- [08] Yoop, K. B.; *Chem. Rev.*; 93, 321, 1993
- [09] Quin, X. Z.; Trifunac, A. D.; *J. Phys. Chem.*, 94, 4751, 1990.
- [10] Séverine, M.; Moissette, A.; Vezin, H.; Brémard, C.; *C.R. Chimie* 8 (2005) 419-440.
- [11] H. Takahashi, G. Sarata, Y. Noda e M. Sakai, *J.Mol.Struct.* 413-414 (1997) 49-59.
- [12] D. L. Philips e D. Pan, *J. Phys. Chem. A.* (1999), 103, 4737-4743
- [13] B.R.Henry, M.Kasha, *J.Chem.Phys.*, 47 (1967) 3319.
- [14] T. Iwaoka, H. Kokubun e M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 44 (1971) 341; *ibidem*, 45 (1972) 73.
- [15] H.J. Shine e E.E. Mach, *J. Org. Chem.*, 30(1965) 2130.
- [16] S.A. Alkaitis, G. Beck e M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 5723.
- [17] Ramamurthy, V.; Caspar, J. V.; Corbin, D. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 594, 1991.
- [18] Kojima, M.; Takeya, H.; Kuriyama, Y.; Oishi, S.; *Chem. Lett.*, 997-998, 1997.
- [19] Kuriyama, Y.; Oishi, S.; *Chem. Lett.*, 149-150, 1995.
- [20] M. M.-L. Grages, T. Keszthelyi, J. F. Offersgaard, R. Wilbrandt, *Chem. Phys.Lett.* 282 (1998) 171-175.

- [21] J. V. Caspar, V. Ramamurthy e D.R. Corbin, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113,600-610.
- [22] R.J.H. Clark & T.J. Dines, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25,131,1986.
- [23] Willard, H. H.; Merritt, L. L.; Dean, J. A.; *Instrumental Methods of Analysis*, Van Nostrand Reinhold Company, 4th ed., 189-197,1970.
- [24] Negri, F.; Orlandi, G.; *J. Mol. Struct.*, 521, 197-209, 2000.
- [25] Schneider, S. Scharnagi, C.; Bug, R.; Baranovic, G.; Meica, Z.; *J. Phys. Chem.*, 96, 9748, 1992.
- [26] Tojo, S.; Morishima, K.; Ishida, A.; Majima, T.; Takamuku, S.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 68, 958-966, 1995.
- [27] S. S. Emmi, M. D'Angelantonio, G. Beggiato, G. Poggi, A. Geri, D. Pietropaulo, G. Zotti, *Rad. Phys. Chem.* 54 (1999) 263.
- [28] Itagaki, Y., Benetis, N. P., Kadam, R. M. E Lund, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 2683, 2000.
- [29] Schrader, B.; *Atlas of Vibrational Spectroscopy*, Springer-Verlag.